

Docket No.: 60188-654

**PATENT**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Application of	:	Customer Number: 20277
	:	
Masayuki ENDO, et al.	:	Confirmation Number:
	:	
Serial No.:	:	Group Art Unit:
	:	
Filed: September 15, 2003	:	Examiner: Unknown
	:	
For: PATTERN FORMATION METHOD	:	

**CLAIM OF PRIORITY AND  
TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT**

Mail Stop CPD  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

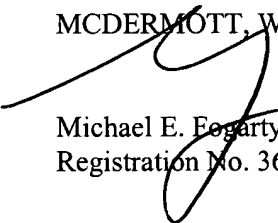
In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicants hereby claims the priority of:

**Japanese Patent Application No. 2003-168239, filed June 12, 2003**

cited in the Declaration of the present application. A certified copy is submitted herewith.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY



Michael E. Fogarty  
Registration No. 36,139

600 13<sup>th</sup> Street, N.W.  
Washington, DC 20005-3096  
(202) 756-8000 MEF:tlb  
Facsimile: (202) 756-8087  
**Date: September 15, 2003**

60188-654  
ENDO et al.  
September 15, 2003

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

*McDermott, Will & Emery*

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   6 月 1 2 日  
Date of Application:

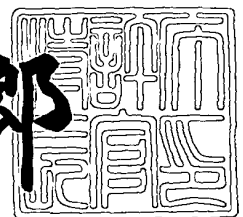
出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 1 6 8 2 3 9  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 1 6 8 2 3 9 ]

出 願 人            松下電器産業株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年   7 月   9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号   出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 4 9 6 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 2926450027

【提出日】 平成15年 6月12日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/30

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

    【氏名】 遠藤 政孝

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

    【氏名】 笹子 勝

【特許出願人】

    【識別番号】 000005821

    【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100077931

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 前田 弘

【選任した代理人】

    【識別番号】 100094134

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 小山 廣毅

【選任した代理人】

    【識別番号】 100110939

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 竹内 宏

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100113262

【弁理士】

【氏名又は名称】 竹内 祐二

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100115059

【弁理士】

【氏名又は名称】 今江 克実

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100117710

【弁理士】

【氏名又は名称】 原田 智雄

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014409

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0217869

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 パターン形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ベースポリマーと、光が照射されると酸を発生する酸発生剤と、ラクトンとを含有する化学増幅型レジスト材料よりなるレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜の上に溶液を供給した状態で、前記レジスト膜に対して露光光を選択的に照射してパターン露光を行なう工程と、

パターン露光が行なわれた前記レジスト膜に対して現像を行なってレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 2】 ベースポリマーと、光が照射されると酸を発生する酸発生剤と、ラクトンを含むポリマーとを含有する化学増幅型レジスト材料よりなるレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜の上に溶液を供給した状態で、前記レジスト膜に対して露光光を選択的に照射してパターン露光を行なう工程と、

パターン露光が行なわれた前記レジスト膜に対して現像を行なってレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 3】 前記ラクトンは、メバロニックラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン又は $\delta$ -バレロラクトンであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のパターン形成方法。

【請求項 4】 前記ラクトンを含むポリマーは、ポリアクリル酸エステル又はポリメタクリル酸エステルであることを特徴とする請求項 2 に記載のパターン形成方法。

【請求項 5】 ベースポリマーと、光が照射されると酸が発生する酸発生剤と、炭水化物ラクトンとを含有する化学増幅型レジスト材料よりなるレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜の上に溶液を供給した状態で、前記レジスト膜に対して露光光を選択的に照射してパターン露光を行なう工程と、

パターン露光が行なわれた前記レジスト膜に対して現像を行なってレジストパ

ターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 6】 前記炭水化物ラク톤は、D-グルコン酸 $\delta$ -ラク톤、 $\beta$ -D-グルコフラヌロン酸 $\gamma$ -ラク톤又はL-マンナル酸 $\gamma$ -ラク톤であることを特徴とする請求項 5 に記載のパターン形成方法。

【請求項 7】 ベースポリマーと、光が照射されると酸が発生する酸発生剤と、スルトンとを含有する化学増幅型レジスト材料よりなるレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜の上に溶液を供給した状態で、前記レジスト膜に対して露光光を選択的に照射してパターン露光を行なう工程と、

パターン露光が行なわれた前記レジスト膜に対して現像を行なってレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 8】 前記スルトンは、ペンタン-2,5-スルトン又はナフタレン-1,8-スルトンであることを特徴とする請求項 7 に記載のパターン形成方法。

【請求項 9】 ベースポリマーと、光が照射されると酸が発生する酸発生剤と、スルチンとを含有する化学増幅型レジスト材料よりなるレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜の上に溶液を供給した状態で、前記レジスト膜に対して露光光を選択的に照射してパターン露光を行なう工程と、

パターン露光が行なわれた前記レジスト膜に対して現像を行なってレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 10】 前記スルチンは、3H-2,1-ベンゾオキサチオール=1-オキシドであることを特徴とする請求項 9 に記載のパターン形成方法。

【請求項 11】 前記溶液は水であることを特徴とする請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

【請求項 12】 前記溶液はパーフルオロポリエーテルであることを特徴とする請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は半導体装置の製造プロセス等において用いられるパターン形成方法に関する。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

半導体集積回路の大集積化及び半導体素子のダウンサイジングに伴って、リソグラフィ技術の開発の加速が望まれている。現在のところ、露光光としては、水銀ランプ、KrFエキシマレーザ又はArFエキシマレーザ等を用いる光リソグラフィによりパターン形成が行われていると共に、より短波長であるF<sub>2</sub>レーザの使用も検討されているが、露光装置及びレジスト材料における課題が未だ多く残されているため、より短波長の露光光を用いる光リソグラフィの実用化の時期は未だ先になっている。

#### 【0003】

このような状況から、最近従来の露光光を用いてパターンの一層の微細化を進めるべく、浸漬リソグラフィ (immersion lithography) (非特許文献1を参照) が提案されている。

#### 【0004】

この浸漬リソグラフィによれば、露光装置内における集光レンズとウエハー上のレジスト膜との間の領域が屈折率が $n$ である液体で満たされるため、露光装置のNA (開口数) の値が $n \cdot NA$ となるので、レジスト膜の解像性が向上する。

#### 【0005】

以下、浸漬リソグラフィを用いるパターン形成方法の第1の従来例について図8(a)～(d)を参照しながら説明する。

#### 【0006】

まず、以下の組成を有するポジ型の化学増幅型レジスト材料を準備する。

#### 【0007】

ポリ((ノルボルネン-5-メチレンターシャルブチルカルボキシレート)-(無水マレイン酸)) (但し、ノルボルネン-5-メチレンターシャルブチルカルボキシレート：無水マレイン酸=50mol%：50mol%) (ベースポリマー) ..... 2 g  
トリフェニルスルフォニウムノナフレート (酸発生剤) ..... 0.05 g

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (溶媒) ..... 20 g

【0008】

次に、図8(a)に示すように、基板1の上に上記の化学増幅型レジスト材料を塗布して、 $0.35\mu\text{m}$ の厚さを持つレジスト膜2を形成する。

【0009】

次に、図8(b)に示すように、レジスト膜2の上に水3Aを供給しながら、NAが0.65であるArFエキシマレーザよりなる露光光4をマスク5を介してレジスト膜2に照射してパターン露光を行なう。尚、図8(b)においては、マスク5を通過した露光光4をレジスト膜2の表面に集光する集光レンズの図示は省略しているが、集光レンズとレジスト膜2との間の領域は水3Aで満たされている。このようにすると、レジスト膜2の露光部2aにおいては酸発生剤から酸が発生するので、アルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜2の未露光部2bにおいては酸発生剤から酸が発生しないので、アルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

【0010】

次に、図8(c)に示すように、パターン露光が行なわれたレジスト膜2に対して、ホットプレートにより $110^{\circ}\text{C}$ の温度下で60秒間加熱した後、2.38wt%のテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド現像液 (アルカリ性現像液) により現像を行なうと、図8(d)に示すように、レジスト膜2の未露光部2aよりなるレジストパターン6Aが得られる。

【0011】

以下、浸漬リソグラフィを用いるパターン形成方法の第2の従来例について図9(a)～(d)を参照しながら説明する。

【0012】

まず、以下の組成を有するポジ型の化学増幅型レジスト材料を準備する。

【0013】

ポリ((ノルボルネン-5-メチレンターシャルブチルカルボキシレート)-(無水マレイン酸)) (但し、ノルボルネン-5-メチレンターシャルブチルカルボキシレート：無水マレイン酸=50mol%：50mol%) (ベースポリマー) ..... 2 g



トリフェニルスルフォニウムノナフレート (酸発生剤) ..... 0.05 g  
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (溶媒) ..... 20 g

#### 【0014】

次に、図9(a)に示すように、基板1の上に上記の化学増幅型レジスト材料を塗布して、 $0.20\mu\text{m}$ の厚さを持つレジスト膜2を形成する。

#### 【0015】

次に、図9(b)に示すように、レジスト膜2の上にパーフルオロポリエーテル3Bを供給しながら、NAが0.60である $\text{F}_2$ レーザよりなる露光光4をマスク5を介してレジスト膜2に照射してパターン露光を行なう。尚、図9(b)においては、マスク5を通過した露光光4をレジスト膜2の表面に集光する集光レンズの図示は省略しているが、集光レンズとレジスト膜2との間の領域はパーフルオロポリエーテル3Bで満たされている。このようにすると、レジスト膜2の露光部2aにおいては酸発生剤から酸が発生するので、アルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜2の未露光部2bにおいては酸発生剤から酸が発生しないので、アルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

#### 【0016】

次に、図9(c)に示すように、パターン露光が行なわれたレジスト膜2に対して、ホットプレートにより $100^\circ\text{C}$ の温度下で60秒間加熱した後、2.38wt%のテトラメチルアンモニウムハイドロキサイド現像液 (アルカリ性現像液) により現像を行なうと、図9(d)に示すように、レジスト膜2の未露光部2aよりなるレジストパターン6Bが得られる。

#### 【0017】

##### 【非特許文献1】

M.Switkes and M.Rothschild, "Immersion lithography at 157 nm", J.Vac. Sci.Technol., B19, 2353 (2001)

#### 【0018】

##### 【発明が解決しようとする課題】

ところが、図8(d)又は図9(d)に示すように、第1又は第2の従来例により得られるレジストパターン6A、6Bは、ひさし状 (T-top 形状) の突出部を有

する不良形状であった。

#### 【0019】

尚、第1及び第2の従来例は、ポジ型の化学増幅型レジスト材料を用いたため、レジストパターン6A、6Bの形状はひさし状になったが、ネガ型の化学増幅型レジスト材料を用いると、レジストパターンの断面は肩だれ状になった。

#### 【0020】

このような不良形状のレジストパターンを用いて被処理膜に対してエッチングを行なうと、得られるパターンの形状も不良になってしまうので、半導体装置の製造プロセスにおける生産性及び歩留まりが低下してしまうという問題が発生する。

#### 【0021】

前記に鑑み、本発明は、浸漬リソグラフィにより得られるレジストパターンの形状を良好にすることを目的とする。

#### 【0022】

##### 【課題を解決するための手段】

前記の目的を達成するため、本発明に係る第1のパターン形成方法は、ベースポリマーと、光が照射されると酸を発生する酸発生剤と、ラクトンとを含有する化学増幅型レジスト材料よりなるレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜の上に溶液を供給した状態で、レジスト膜に対して露光光を選択的に照射してパターン露光を行なう工程と、パターン露光が行なわれたレジスト膜に対して現像を行なってレジストパターンを形成する工程とを備えている。

#### 【0023】

本発明に係る第2のパターン形成方法は、ベースポリマーと、光が照射されると酸を発生する酸発生剤と、ラクトンを含むポリマーとを含有する化学増幅型レジスト材料よりなるレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜の上に溶液を供給した状態で、レジスト膜に対して露光光を選択的に照射してパターン露光を行なう工程と、パターン露光が行なわれたレジスト膜に対して現像を行なってレジストパターンを形成する工程とを備えている。

#### 【0024】

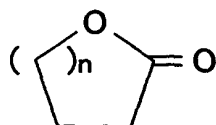
第1又は第2のパターン形成方法によると、ラクトンに含まれるカルボニル基が極性を示すため、酸発生剤から発生した酸はレジスト膜中においてカルボニル基に保持される。このため、レジスト膜の露光部において酸の失活が起こらなくなるので、レジストパターンの形状は良好になる。従って、良好な形状のレジストパターンを用いて被処理膜に対してエッチングを行なうことができるため、得られるパターンの形状も良好になるので、半導体装置の製造プロセスにおける生産性及び歩留まりが向上する。

#### 【0025】

第1又は第2のパターン形成方法において、ラクトンとは、[化1]に示すように、ヒドロキシカルボン酸の環内に-CO-O-基を有する環状化合物を指し、ラクトンの具体例としては、メバロニックラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン又は $\delta$ -バレロラクトンが挙げられる。

#### 【0026】

##### 【化1】



nは1～4の整数

#### 【0027】

第2のパターン形成方法において、ラクトンを含むポリマーとしては、ポリアクリル酸エステル又はポリメタクリル酸エステルが挙げられる。

#### 【0028】

本発明に係る第3のパターン形成方法は、ベースポリマーと、光が照射されると酸が発生する酸発生剤と、炭水化物ラクトンとを含有する化学増幅型レジスト材料よりなるレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜の上に溶液を供給した状態で、レジスト膜に対して露光光を選択的に照射してパターン露光を行なう工程

と、パターン露光が行なわれたレジスト膜に対して現像を行なってレジストパターンを形成する工程とを備えている。

#### 【0029】

第3のパターン形成方法によると、ラクトンに含まれるカルボニル基が極性を示すため、酸発生剤から発生した酸はレジスト膜中においてカルボニル基に保持される。このため、レジスト膜の露光部において酸の失活が起こらなくなるので、レジストパターンの形状は良好になる。従って、良好な形状のレジストパターンを用いて被処理膜に対してエッチングを行なうことができるため、得られるパターンの形状も良好になるので、半導体装置の製造プロセスにおける生産性及び歩留まりが向上する。

#### 【0030】

第3のパターン形成方法において、炭水化物ラクトンとしては、D-グルコン酸 $\delta$ -ラクトン、 $\beta$ -D-グルコフラヌロン酸 $\gamma$ -ラクトン又はL-マンナール酸ジ- $\gamma$ -ラクトンが挙げられる。

#### 【0031】

本発明に係る第4のパターン形成方法は、ベースポリマーと、光が照射されると酸が発生する酸発生剤と、スルトンとを含有する化学増幅型レジスト材料よりなるレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜の上に溶液を供給した状態で、レジスト膜に対して露光光を選択的に照射してパターン露光を行なう工程と、パターン露光が行なわれたレジスト膜に対して現像を行なってレジストパターンを形成する工程とを備えている。

#### 【0032】

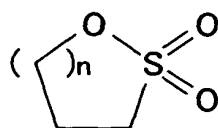
第4のパターン形成方法によると、スルトンに含まれるスルフォニル基が極性を示すため、酸発生剤から発生した酸はレジスト膜中においてスルフォニル基に保持される。このため、レジスト膜の露光部において酸の失活が起こらなくなるので、レジストパターンの形状は良好になる。従って、良好な形状のレジストパターンを用いて被処理膜に対してエッチングを行なうことができるため、得られるパターンの形状も良好になるので、半導体装置の製造プロセスにおける生産性及び歩留まりが向上する。

## 【0033】

第4のパターン形成方法において、スルトンとは、[化2]に示すように、ヒドロキシスルホン酸の環内に $-SO_2-O-$ 基を有する環状化合物を指し、スルトンの具体例としては、ペンタン-2,5-スルトン又はナフタレン-1,8-スルトンが挙げられる。

## 【0034】

## 【化2】



nは1～4の整数

## 【0035】

本発明に係る第5のパターン形成方法は、ベースポリマーと、光が照射されると酸が発生する酸発生剤と、スルチンとを含有する化学増幅型レジスト材料よりなるレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜の上に溶液を供給した状態で、レジスト膜に対して露光光を選択的に照射してパターン露光を行なう工程と、パターン露光が行なわれたレジスト膜に対して現像を行なってレジストパターンを形成する工程とを備えている。

## 【0036】

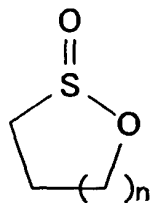
第5のパターン形成方法によると、スルチンに含まれるスルフォニル基が極性を示すため、酸発生剤から発生した酸はレジスト膜中においてスルフォニル基に保持される。このため、レジスト膜の露光部において酸の失活が起こらなくなるので、レジストパターンの形状は良好になる。従って、良好な形状のレジストパターンを用いて被処理膜に対してエッチングを行なうことができるため、得られるパターンの形状も良好になるので、半導体装置の製造プロセスにおける生産性及び歩留まりが向上する。

## 【0037】

第5のパターン形成方法において、スルチンとは、[化3]に示すように、ヒドロキシスルホン酸の環内に-SO-O-基を有する環状化合物を指し、スルチンの具体例としては、3H-2,1-ベンゾオキサチオール=1-オキシドが挙げられる。

## 【0038】

## 【化3】



nは1～4の整数

## 【0039】

第1～第5のパターン形成方法において、レジスト膜の上に供給される溶液としては水を用いることが好ましい。

## 【0040】

このように、溶液として屈折率の高い水を用いると、 $n \cdot NA$ を確実に大きくすることができる。

## 【0041】

第1～第5のパターン形成方法において、レジスト膜の上に供給される溶液としてはパーフルオロポリエーテルを用いることが好ましい。

## 【0042】

このように、溶液としてパーフルオロポリエーテルを用いる場合に、レジストパターンの上に水溶性膜が形成されていると、該水溶性膜が溶液により溶解されてしまう事態を防止できる。

## 【0043】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の各実施形態に係るパターン形成方法について説明するが、その前提として、各実施形態に用いられる露光装置について図1を参照しながら説明する。尚、各実施形態に係るパターン形成方法に用いられる露光装置としては、図1に示す構造のものに限られず、浸漬リソグラフィを実現できる装置を広く用いることができる。

#### 【0044】

図1に示すように、半導体基板10の上に形成されたレジスト膜11の上方には露光装置の集光レンズ12が配置され、集光レンズ12とレジスト膜11の間には、溶液（屈折率： $n$ ）13を貯留する溶液貯留部14が設けられている。溶液貯留部14には、溶液13が流入する流入口14aと溶液13が流出する流出口14bとが設けられており、流入口14aから溶液貯留部14に流入した溶液13は溶液貯留部14に一時的に貯留された後、流出口14bから外部に流出する。従って、露光光15は所望のパターンが描画されたマスク16を通過した後、集光レンズ12により集光され、その後、溶液13の内部を通過してレジスト膜11の表面に到達する。このため、溶液13中を通過してレジスト膜11の表面に到達する露光光の開口数： $NA$ の値は、溶液13が貯留されていない場合に比べて $n$ 倍になる。

#### 【0045】

（第1の実施形態）

以下、本発明の第1の実施形態に係るパターン形成方法について、図2(a)～(d)を参照しながら説明する。

#### 【0046】

まず、以下の組成を有するポジ型の化学増幅型レジスト材料を準備する。

#### 【0047】

ポリ((ノルボルネン-5-メチレンターシャールブチルカルボキシレート)-(無水マレイン酸)) (但し、ノルボルネン-5-メチレンターシャールブチルカルボキシレート：無水マレイン酸=50mol%：50mol%) (ベースポリマー) ..... 2 g  
 $\gamma$ -ブチロラクトン(ラクトン) ..... 0.06 g  
トリフェニルスルフォニウムノナフレート (酸発生剤) ..... 0.05 g

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（溶媒）…………… 20 g

【0048】

次に、図2(a)に示すように、基板101の上に上記の化学増幅型レジスト材料を塗布して、 $0.35\mu\text{m}$ の厚さを持つレジスト膜102を形成する。

【0049】

次に、図2(b)に示すように、循環しながら溶液貯留部14（図1を参照）に一時的に貯留されている水（屈折率 $n:1.44$ ）103をレジスト膜102の上に供給した状態で、NAが0.65であるArFエキシマレーザよりなる露光光104を図示しないマスクを介してレジスト膜102に照射してパターン露光を行なう。尚、図2(a)において、106はレジスト膜102の上方に配置された集光レンズである。このようにすると、レジスト膜102の露光部102aにおいては酸発生剤から酸が発生するので、アルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜102の未露光部102bにおいては酸発生剤から酸が発生しないので、アルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

【0050】

次に、図2(c)に示すように、パターン露光が行なわれたレジスト膜102に対して、ホットプレートにより $110^{\circ}\text{C}$ の温度下で60秒間加熱した後、2.38wt%のテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド現像液（アルカリ性現像液）により現像を行なうと、図2(d)に示すように、レジスト膜102の未露光部102bよりなると共に $0.09\mu\text{m}$ のライン幅を有し且つ良好な形状を持つレジストパターン105が得られる。

【0051】

第1の実施形態によると、ラクトンに含まれるカルボニル基が極性を示すため、酸発生剤から発生した酸はレジスト膜102中においてカルボニル基に保持される。このため、レジスト膜102の露光部102aにおいて酸の失活が起こらなくなるので、レジストパターン105の形状は良好になる。

【0052】

（第2の実施形態）

以下、本発明の第2の実施形態に係るパターン形成方法について、図3(a)～



(d) を参照しながら説明する。

【0053】

まず、以下の組成を有するネガ型の化学増幅型レジスト材料を準備する。

【0054】

ポリ((ノルボルネン-5-メチレンカルボン酸)-(無水マレイン酸)) (但し、ノルボルネン-5-メチレンカルボン酸:無水マレイン酸=50mol%:50mol%) (ベースポリマー) ..... 2 g  
1,3,5-N-(トリヒドロキシメチル)メラミン (架橋剤) ..... 0.4 g  
 $\delta$ -バレロラクトン (ラクトン) ..... 0.07 g  
トリフェニルスルフォニウムノナフレート (酸発生剤) ..... 0.05 g  
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (溶媒) ..... 20 g

【0055】

次に、図3(a)に示すように、基板201の上に上記の化学増幅型レジスト材料を塗布して、 $0.35\mu\text{m}$ の厚さを持つレジスト膜202を形成する。

【0056】

次に、図3(b)に示すように、循環しながら溶液貯留部14 (図1を参照)に一時的に貯留されている水203をレジスト膜202の上に供給した状態で、NAが0.65であるArFエキシマレーザよりなる露光光204を図示しないマスクを介してレジスト膜202に照射してパターン露光を行なう。このようにすると、レジスト膜202の露光部202aにおいては酸発生剤から酸が発生するので架橋剤の作用により、アルカリ性現像液に対して難溶性に変化する一方、レジスト膜202の未露光部202bにおいては酸発生剤から酸が発生しないので、アルカリ性現像液に対して可溶性のままである。

【0057】

次に、図3(c)に示すように、パターン露光が行なわれたレジスト膜202に対して、ホットプレートにより $120^{\circ}\text{C}$ の温度下で60秒間加熱した後、2.38wt%のテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド現像液 (アルカリ性現像液)により現像を行なうと、図3(d)に示すように、レジスト膜202の露光部202aよりなり $0.09\mu\text{m}$ のライン幅を有し且つ良好な形状を持つレジスト

パターン 205 が得られる。

#### 【0058】

第2の実施形態によると、ラクトンに含まれるカルボニル基が極性を示すため、酸発生剤から発生した酸はレジスト膜 202 中においてカルボニル基に保持される。このため、レジスト膜 202 の露光部 202 a において酸の失活が起こらなくなるので、レジストパターン 205 の形状は良好になる。

#### 【0059】

尚、第1又は第2の実施形態において、ラクトンとしては、例えば、メバロニックラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン又は $\delta$ -バレロラクトン等を用いることができる。

#### 【0060】

また、化学増幅型レジスト材料に含有されるラクトンの混合割合としては、数 wt % 程度でよいが、混合割合は適宜変更可能である。

#### 【0061】

(第3の実施形態)

以下、本発明の第3の実施形態に係るパターン形成方法について、図4(a)～(d)を参照しながら説明する。

#### 【0062】

まず、以下の組成を有するポジ型の化学増幅型レジスト材料を準備する。

#### 【0063】

ポリ((ノルボルネン-5-メチレンターシャルブチルカルボキシレート)-(無水マレイン酸))(但し、ノルボルネン-5-メチレンターシャルブチルカルボキシレート：無水マレイン酸=50mol%：50mol%) ..... 2 g  
ポリ(メバロニックラクトンメタクリレート)(ラクトンを含むポリマー) ..... 0.04 g  
トリフェニルスルフォニウムノナフレート(酸発生剤) ..... 0.05 g  
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(溶媒) ..... 20 g

#### 【0064】

次に、図4(a)に示すように、基板 301 の上に上記の化学増幅型レジスト材

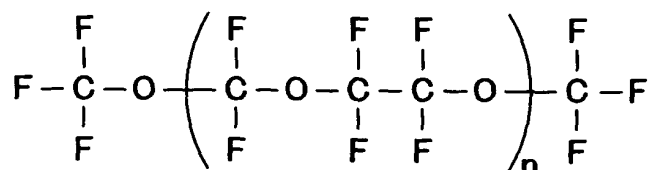
料を塗布して、 $0.20\text{ }\mu\text{m}$ の厚さを持つレジスト膜302を形成する。

#### 【0065】

次に、図4(b)に示すように、循環しながら溶液貯留部14（図1を参照）に一時的に貯留されている【化4】に示すパーフルオロポリエーテル（屈折率：1.37）よりなる非水溶液303をレジスト膜302の上に供給した状態で、NAが0.60である $\text{F}_2$ レーザよりなる露光光304を図示しないマスクを介してレジスト膜302に照射してパターン露光を行なう。このようにすると、レジスト膜302の露光部302aにおいては酸発生剤から酸が発生するので、アルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜302の未露光部302bにおいては酸発生剤から酸が発生しないので、アルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

#### 【0066】

##### 【化4】



#### 【0067】

次に、図4(c)に示すように、パターン露光が行なわれたレジスト膜302に対して、ホットプレートにより $100^\circ\text{C}$ の温度下で60秒間加熱した後、2.38wt%のテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド現像液（アルカリ性現像液）により現像を行なうと、図4(d)に示すように、レジスト膜302の未露光部302bよりなり $0.06\text{ }\mu\text{m}$ のライン幅を有し且つ良好な形状を持つレジストパターン305が得られる。

#### 【0068】

第3の実施形態によると、ラクトンに含まれるカルボニル基が極性を示すため

、酸発生剤から発生した酸はレジスト膜 302 中においてカルボニル基に保持される。このため、レジスト膜 302 の露光部 302a において酸の失活が起こらなくなるので、レジストパターン 305 の形状は良好になる。

#### 【0069】

(第4の実施形態)

以下、本発明の第4の実施形態に係るパターン形成方法について説明するが、第4の実施形態は、第2の実施形態に比べて、ネガ型の化学増幅型レジスト材料が異なるのみである。従って、以下においては、化学増幅型レジスト材料のみについて説明する。

#### 【0070】

ポリ((ノルボルネン-5-メチレンカルボン酸)-(無水マレイン酸)) (但し、ノルボルネン-5-メチレンカルボン酸：無水マレイン酸=50mol%：50mol%) (ベースポリマー) ..... 2 g  
1,3,5-N-(トリヒドロキシメチル)メラミン(架橋剤) ..... 0.7 g  
ポリ( $\gamma$ -バレロラクトンメタクリレート)(ラクトンを含むポリマー) .....  
..... 0.05 g  
トリフェニルスルフォニウムノナフレート(酸発生剤) ..... 0.05 g  
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(溶媒) ..... 20 g

#### 【0071】

尚、第3又は第4の実施形態において、ラクトンとしては、例えば、メバロニックラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン又は $\delta$ -バレロラクトン等を用いることができ、ラクトンを含むポリマーとしては、例えば、ポリアクリル酸エステル又はポリメタクリル酸エステル等が挙げられる。

#### 【0072】

また、化学増幅型レジスト材料に含有されるラクトンを含むポリマーの混合割合としては、数wt%程度でよいが、混合割合は適宜変更可能である。

#### 【0073】

(第5の実施形態)

以下、本発明の第5の実施形態に係るパターン形成方法について、図5(a)～

(d) を参照しながら説明する。

#### 【0074】

まず、以下の組成を有するポジ型の化学増幅型レジスト材料を準備する。

#### 【0075】

ポリ((ノルボルネン-5-メチレンターシャルブチルカルボキシレート)-(無水マレイン酸)) (但し、ノルボルネン-5-メチレンターシャルブチルカルボキシレート：無水マレイン酸=50mol%：50mol%) (ベースポリマー) ..... 2 g  
D-グルコン酸 $\delta$ -ラクトン (炭水化物ラクトン) ..... 0.07 g  
トリフェニルスルフォニウムノナフレート (酸発生剤) ..... 0.05 g  
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (溶媒) ..... 20 g

#### 【0076】

次に、図5(a)に示すように、基板401の上に上記の化学増幅型レジスト材料を塗布して、 $0.35\mu\text{m}$ の厚さを持つレジスト膜402を形成する。

#### 【0077】

次に、図5(b)に示すように、循環しながら溶液貯留部14 (図1を参照)に一時的に貯留されている水 (屈折率 $n$ : 1.44) 403をレジスト膜402の上に供給した状態で、NAが0.65であるArFエキシマレーザよりなる露光光404を図示しないマスクを介してレジスト膜402に照射してパターン露光を行なう。このようにすると、レジスト膜402の露光部402aにおいては酸発生剤から酸が発生するので、アルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜402の未露光部402bにおいては酸発生剤から酸が発生しないので、アルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

#### 【0078】

次に、図5(c)に示すように、パターン露光が行なわれたレジスト膜402に対して、ホットプレートにより $110^{\circ}\text{C}$ の温度下で60秒間加熱した後、2.38wt%のテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド現像液 (アルカリ性現像液) により現像を行なうと、図5(d)に示すように、レジスト膜402の未露光部402bよりなると共に $0.09\mu\text{m}$ のライン幅を有し且つ良好な形状を持つレジストパターン405が得られる。

## 【0079】

第5の実施形態によると、ラクトンに含まれるカルボニル基が極性を示すため、酸発生剤から発生した酸はレジスト膜402中においてカルボニル基に保持される。このため、レジスト膜402の露光部402aにおいて酸の失活が起こらなくなるので、レジストパターン405の形状は良好になる。

## 【0080】

(第6の実施形態)

以下、本発明の第6の実施形態に係るパターン形成方法について説明するが、第6の実施形態は、第2の実施形態に比べて、ネガ型の化学増幅型レジスト材料が異なるのみである。従って、以下においては、化学増幅型レジスト材料のみについて説明する。

## 【0081】

ポリ((ノルボルネン-5-メチレンカルボン酸)-(無水マレイン酸)) (但し、ノルボルネン-5-メチレンカルボン酸:無水マレイン酸=50mol%:50mol%) (ベースポリマー) ..... 2 g  
1,3,5-N-(トリヒドロキシメチル)メラミン (架橋剤) ..... 0.4 g  
 $\beta$ -D-グルコフラヌロン酸 $\gamma$ -ラクトン (炭水化物ラクトン) ... 0.06 g  
トリフェニルスルフォニウムノナフレート (酸発生剤) ..... 0.05 g  
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (溶媒) ..... 20 g

## 【0082】

第5又は第6の実施形態において、炭水化物ラクトンとしては、例えば、D-グルコン酸 $\delta$ -ラクトン、 $\beta$ -D-グルコフラヌロン酸 $\gamma$ -ラクトン又はL-マナール酸 $\gamma$ -ラクトン等を用いることができる。

## 【0083】

また、化学増幅型レジスト材料に含有される炭水化物ラクトンの混合割合としては、数wt%程度でよいが、混合割合は適宜変更可能である。

## 【0084】

(第7の実施形態)

以下、本発明の第7の実施形態に係るパターン形成方法について、図6(a)～

(d) を参照しながら説明する。

【0085】

まず、以下の組成を有するポジ型の化学増幅型レジスト材料を準備する。

【0086】

ポリ((ノルボルネン-5-メチレンターシャルブチルカルボキシレート)-(無水マレイン酸))(但し、ノルボルネン-5-メチレンターシャルブチルカルボキシレート:無水マレイン酸=50mol%:50mol%) ..... 2 g  
ペンタン-2,5-スルトン (スルトン) ..... 0.1 g  
トリフェニルスルフォニウムノナフレート(酸発生剤)..... 0.05 g  
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (溶媒) ..... 20 g

【0087】

次に、図6(a)に示すように、基板501の上に上記の化学増幅型レジスト材料を塗布して、0.20  $\mu$ mの厚さを持つレジスト膜502を形成する。

【0088】

次に、図6(b)に示すように、循環しながら溶液貯留部14 (図1を参照)に一時的に貯留されているパーフルオロポリエーテル(屈折率:1.37)よりなる非水溶液503をレジスト膜502の上に供給した状態で、NAが0.60であるF<sub>2</sub>レーザよりなる露光光504を図示しないマスクを介してレジスト膜502に照射してパターン露光を行なう。このようにすると、レジスト膜502の露光部502aにおいては酸発生剤から酸が発生するので、アルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜502の未露光部502bにおいては酸発生剤から酸が発生しないので、アルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

【0089】

次に、図6(c)に示すように、パターン露光が行なわれたレジスト膜502に対して、ホットプレートにより100℃の温度下で60秒間加熱した後、2.38wt%のテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド現像液(アルカリ性現像液)により現像を行なうと、図6(d)に示すように、レジスト膜502の未露光部502bよりなり0.06  $\mu$ mのライン幅を有し且つ良好な形状を持つレジス

トパターン 505 が得られる。

#### 【0090】

第7の実施形態によると、スルトンに含まれるスルフォニル基が極性を示すため、酸発生剤から発生した酸はレジスト膜 502 中においてスルフォニル基に保持される。このため、レジスト膜 502 の露光部 502 a において酸の失活が起これなくなるので、レジストパターン 505 の形状は良好になる。

#### 【0091】

(第8の実施形態)

以下、本発明の第8の実施形態に係るパターン形成方法について説明するが、第8の実施形態は、第2の実施形態に比べて、ネガ型の化学増幅型レジスト材料が異なるのみである。従って、以下においては、化学増幅型レジスト材料のみについて説明する。

#### 【0092】

ポリ((ノルボルネン-5-メチレンカルボン酸)-(無水マレイン酸)) (但し、ノルボルネン-5-メチレンカルボン酸:無水マレイン酸=50mol%:50mol%) (ベースポリマー) ..... 2 g  
1,3,5-N-(トリヒドロキシメチル)メラミン(架橋剤) ..... 0.4 g  
ナフタレン-1,8-スルトン(スルトン) ..... 0.06 g  
トリフェニルスルフォニウムノナフレート(酸発生剤) ..... 0.05 g  
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(溶媒) ..... 20 g

#### 【0093】

尚、第7又は第8の実施形態において、スルトンとしては、例えば、ペンタン-2,5-スルトン又はナフタレン-1,8-スルトン等が挙げられる。

#### 【0094】

また、化学増幅型レジスト材料に含有されるスルトンの混合割合としては、数 wt %程度でよいが、混合割合は適宜変更可能である。

#### 【0095】

(第9の実施形態)

以下、本発明の第9の実施形態に係るパターン形成方法について、図7(a)～



(d) を参照しながら説明する。

【0096】

まず、以下の組成を有するポジ型の化学増幅型レジスト材料を準備する。

【0097】

ポリ((ノルボルネン-5-メチレンターシャルブチルカルボキシレート)-(無水マレイン酸))(但し、ノルボルネン-5-メチレンターシャルブチルカルボキシレート:無水マレイン酸=50mol%:50mol%) (ベースポリマー) ..... 2 g  
3H-2,1-ベンゾオキサチオール=1-オキシド(スルチン) ..... 0.05 g  
トリフェニルスルフォニウムノナフレート(酸発生剤) ..... 0.05 g  
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(溶媒) ..... 20 g

【0098】

次に、図7(a)に示すように、基板601の上に上記の化学増幅型レジスト材料を塗布して、0.35  $\mu\text{m}$ の厚さを持つレジスト膜602を形成する。

【0099】

次に、図7(b)に示すように、循環しながら溶液貯留部14(図1を参照)に一時的に貯留されている水(屈折率 $n$ :1.44)603をレジスト膜602の上に供給した状態で、NAが0.65であるArFエキシマレーザよりなる露光光604を図示しないマスクを介してレジスト膜602に照射してパターン露光を行なう。このようにすると、レジスト膜602の露光部602aにおいては酸発生剤から酸が発生するので、アルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜602の未露光部602bにおいては酸発生剤から酸が発生しないので、アルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

【0100】

次に、図7(c)に示すように、パターン露光が行なわれたレジスト膜602に対して、ホットプレートにより110℃の温度下で60秒間加熱した後、2.38wt%のテトラメチルアンモニウムハイドロキサイド現像液(アルカリ性現像液)により現像を行なうと、図7(d)に示すように、レジスト膜602の未露光部602bよりなると共に0.09  $\mu\text{m}$ のライン幅を有し且つ良好な形状を持つレジストパターン605が得られる。

## 【0101】

第9の実施形態によると、スルチンに含まれるスルフォニル基が極性を示すため、酸発生剤から発生した酸はレジスト膜602中においてスルフォニル基に保持される。このため、レジスト膜602の露光部602aにおいて酸の失活が起これなくなるので、レジストパターン605の形状は良好になる。

## 【0102】

## (第10の実施形態)

以下、本発明の第10の実施形態に係るパターン形成方法について説明するが、第10の実施形態は、第2の実施形態に比べて、ネガ型の化学増幅型レジスト材料が異なるのみである。従って、以下においては、化学増幅型レジスト材料のみについて説明する。

## 【0103】

ポリ((ノルボルネン-5-メチレンカルボン酸)-(無水マレイン酸)) (但し、ノルボルネン-5-メチレンカルボン酸:無水マレイン酸=50mol%:50mol%) (ベースポリマー) ..... 2 g  
1,3,5-N-(トリヒドロキシメチル)メラミン (架橋剤) ..... 0.4 g  
3H-2,1-ベンゾオキサチオール=1-オキシド(スルチン) ..... 0.07 g  
トリフェニルスルフォニウムノナフレート (酸発生剤) ..... 0.05 g  
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (溶媒) ..... 20 g

## 【0104】

尚、第9又は第10の実施形態において、スルチンとしては、3H-2,1-ベンゾオキサチオール=1-オキシドに限定されない。

## 【0105】

また、化学増幅型レジスト材料に含有されるスルチンの混合割合としては、数wt%程度でよいが、混合割合は適宜変更可能である。

## 【0106】

また、第1～第10の実施形態においては、化学増幅型レジスト材料に、ラクトン、ラクトンを含むポリマー、炭水化物ラクトン、スルトン又はスルチンをそれぞれ単独で混合したが、これらを複数混合してもよい。

**【0107】**

また、第1～第10の実施形態においては、レジスト膜の上に供給される溶液としては、水又はパーフルオロポリエーテル等の非水溶液を適宜用いることができる。もっとも、露光光として、g線若しくはi線等の紫外線、又はKrFレーザ若しくはArFレーザ等の遠紫外線を用いる場合には、溶液としては水が好ましく、露光光としてF<sub>2</sub>レーザ等の真空紫外線を用いる場合には、溶液としては非水溶液が好ましい。

**【0108】****【発明の効果】**

本発明に係る第1～第5のパターン形成方法によると、酸発生剤から発生した酸はレジスト膜中においてカルボニル基又はスルフォニル基に保持されるため、レジスト膜の露光部において酸の失活が起こらなくなるので、レジストパターンの形状は良好になる。

**【図面の簡単な説明】****【図1】**

本発明の各実施形態に共通に用いられる露光装置の部分断面図である。

**【図2】**

(a)～(d)は第1の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

**【図3】**

(a)～(d)は第2の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

**【図4】**

(a)～(d)は第3の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

**【図5】**

(a)～(d)は第5の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

**【図6】**

(a) ～(d) は第 7 の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図 7】

(a) ～(d) は第 9 の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図 8】

(a) ～(d) は第 1 の従来例に係るパターン方法の各工程を示す断面図である。

【図 9】

(a) ～(d) は第 2 の従来例に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

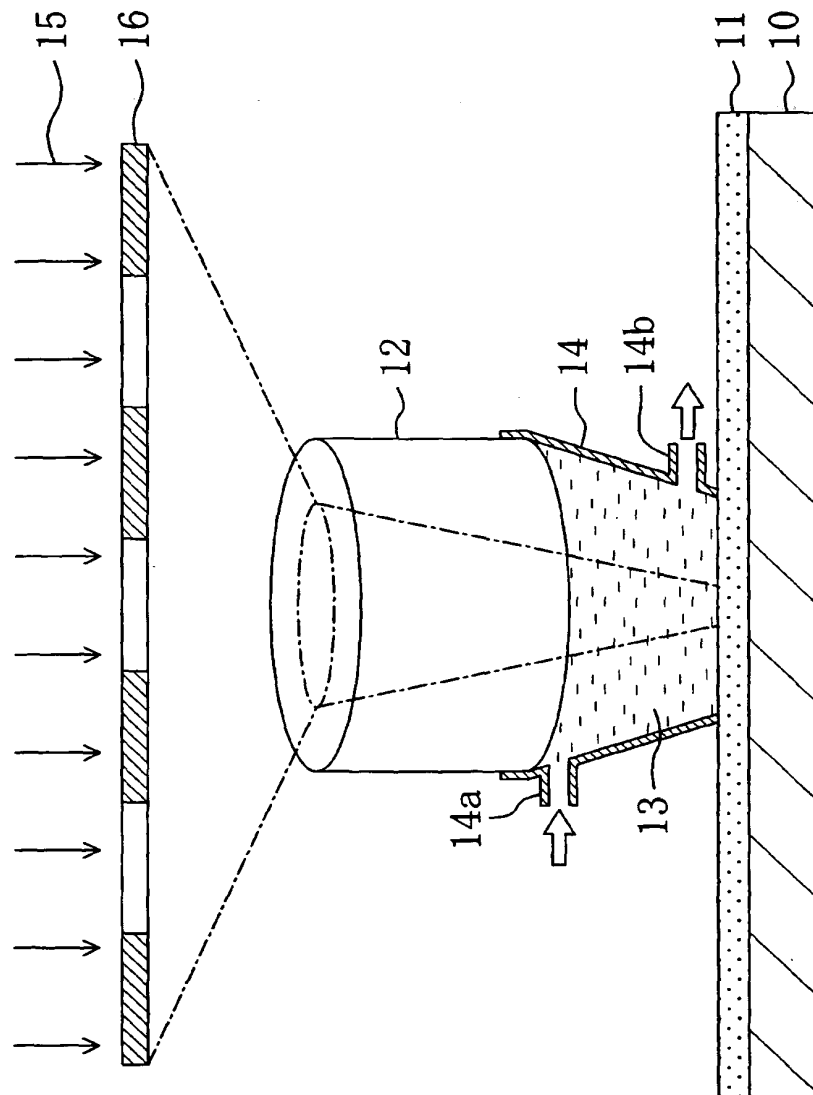
【符号の説明】

- 1 0 1 基板
- 1 0 2 レジスト膜
- 1 0 2 a 露光部
- 1 0 2 b 未露光部
- 1 0 3 水
- 1 0 4 露光光
- 1 0 5 レジストパターン
- 1 0 6 集光レンズ
- 2 0 1 基板
- 2 0 2 レジスト膜
- 2 0 2 a 露光部
- 2 0 2 b 未露光部
- 2 0 3 水
- 2 0 4 露光光
- 2 0 5 レジストパターン
- 3 0 1 基板
- 3 0 2 レジスト膜
- 3 0 2 a 露光部

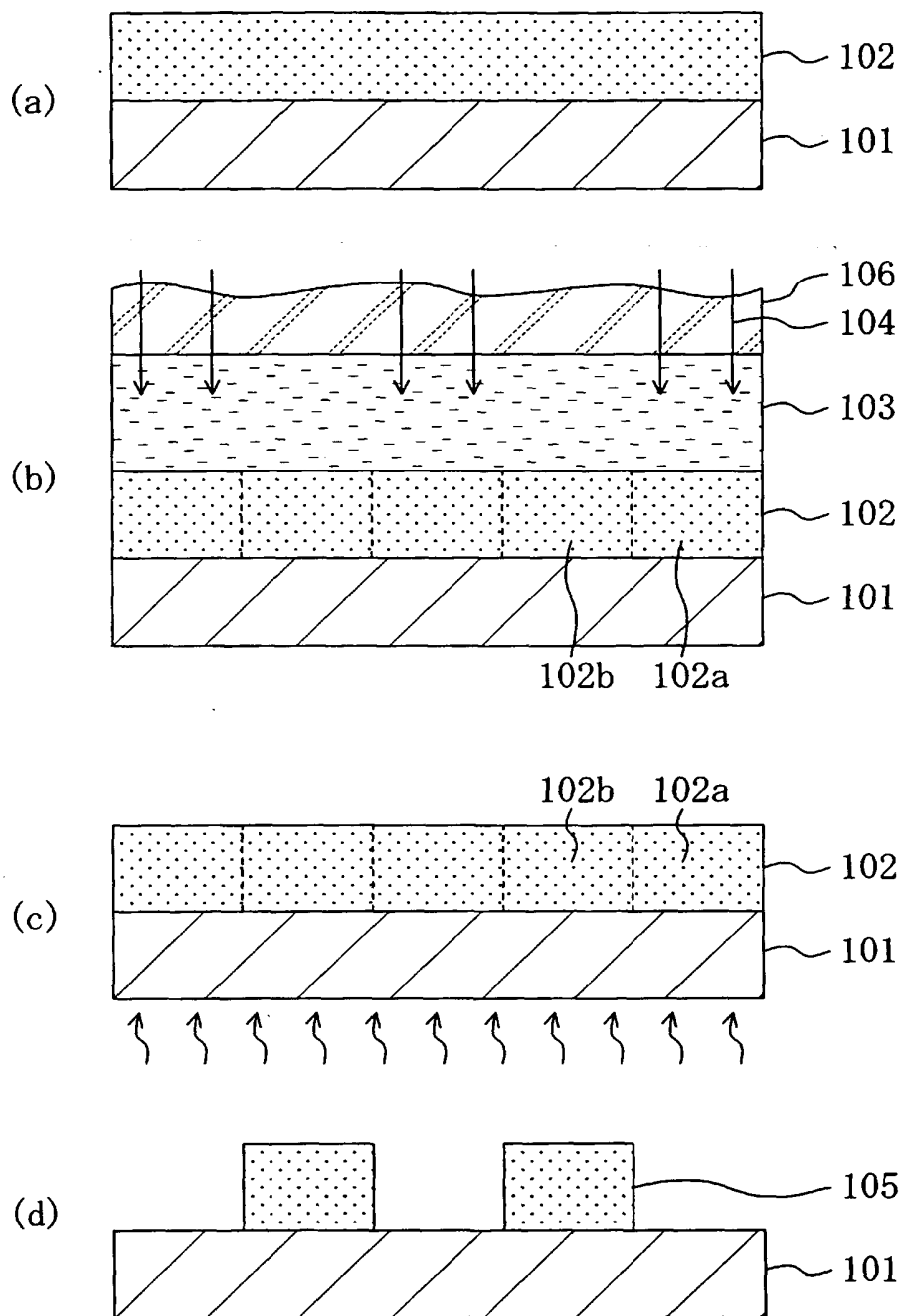
3 0 2 b 未露光部  
3 0 3 非水溶液  
3 0 4 露光光  
3 0 5 レジストパターン  
4 0 1 基板  
4 0 2 レジスト膜  
4 0 2 a 露光部  
4 0 2 b 未露光部  
4 0 3 水  
4 0 4 露光光  
4 0 5 レジストパターン  
5 0 1 基板  
5 0 2 レジスト膜  
5 0 2 a 露光部  
5 0 2 b 未露光部  
5 0 3 非水溶液  
5 0 4 露光光  
5 0 5 レジストパターン  
6 0 1 基板  
6 0 2 レジスト膜  
6 0 2 a 露光部  
6 0 2 b 未露光部  
6 0 3 水  
6 0 4 露光光  
6 0 5 レジストパターン

【書類名】 図面

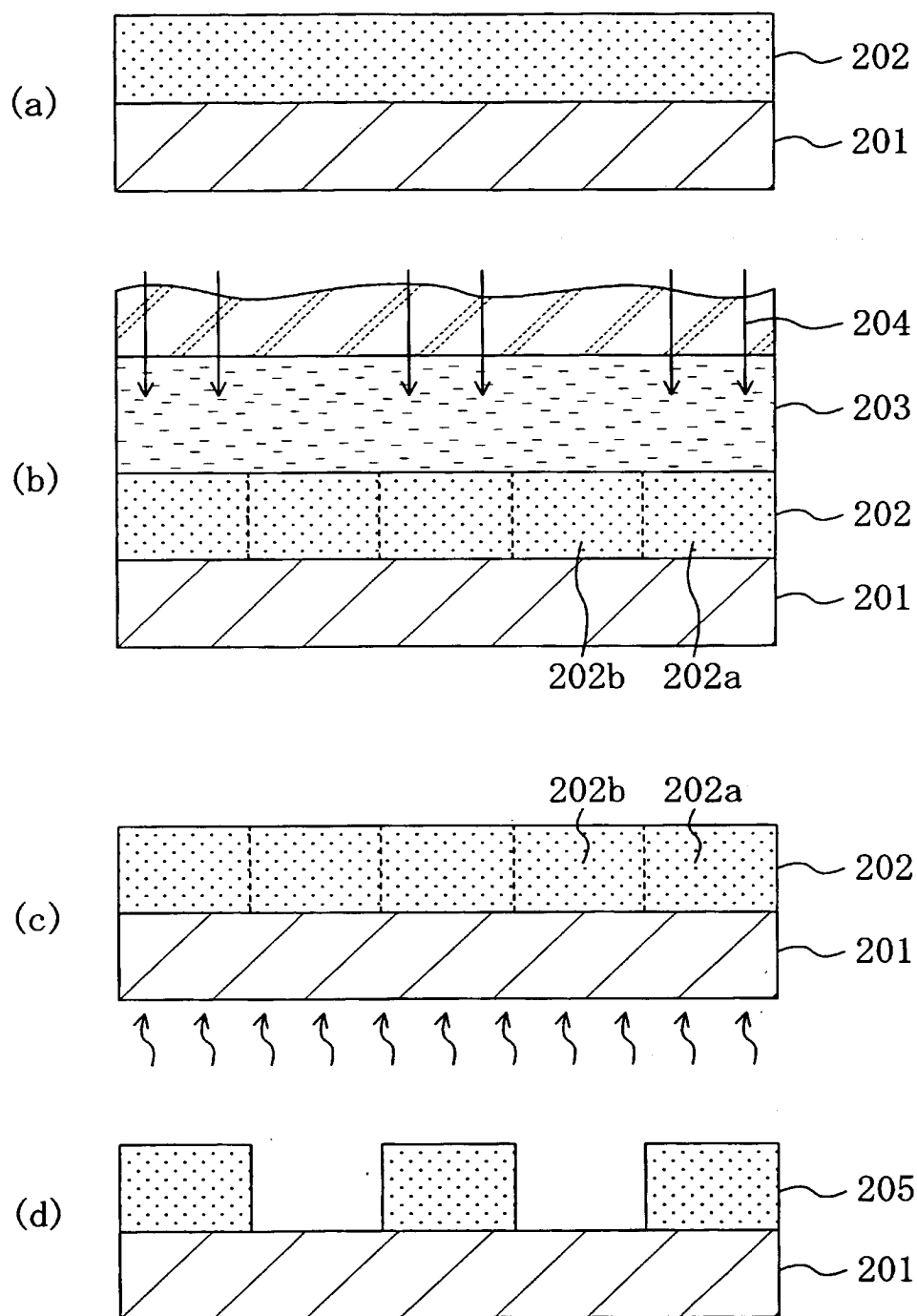
【図 1】



【図 2】

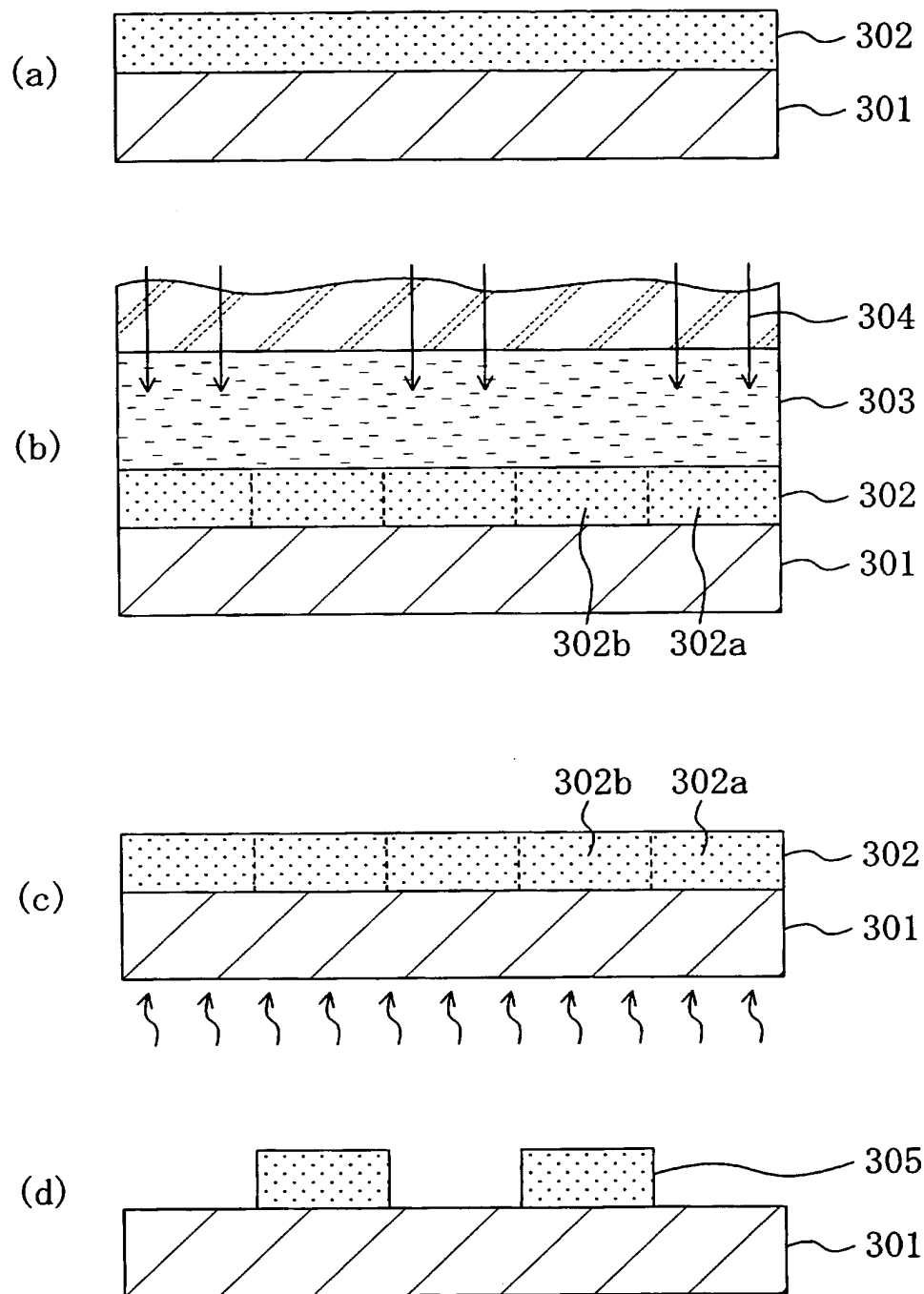


【図 3】

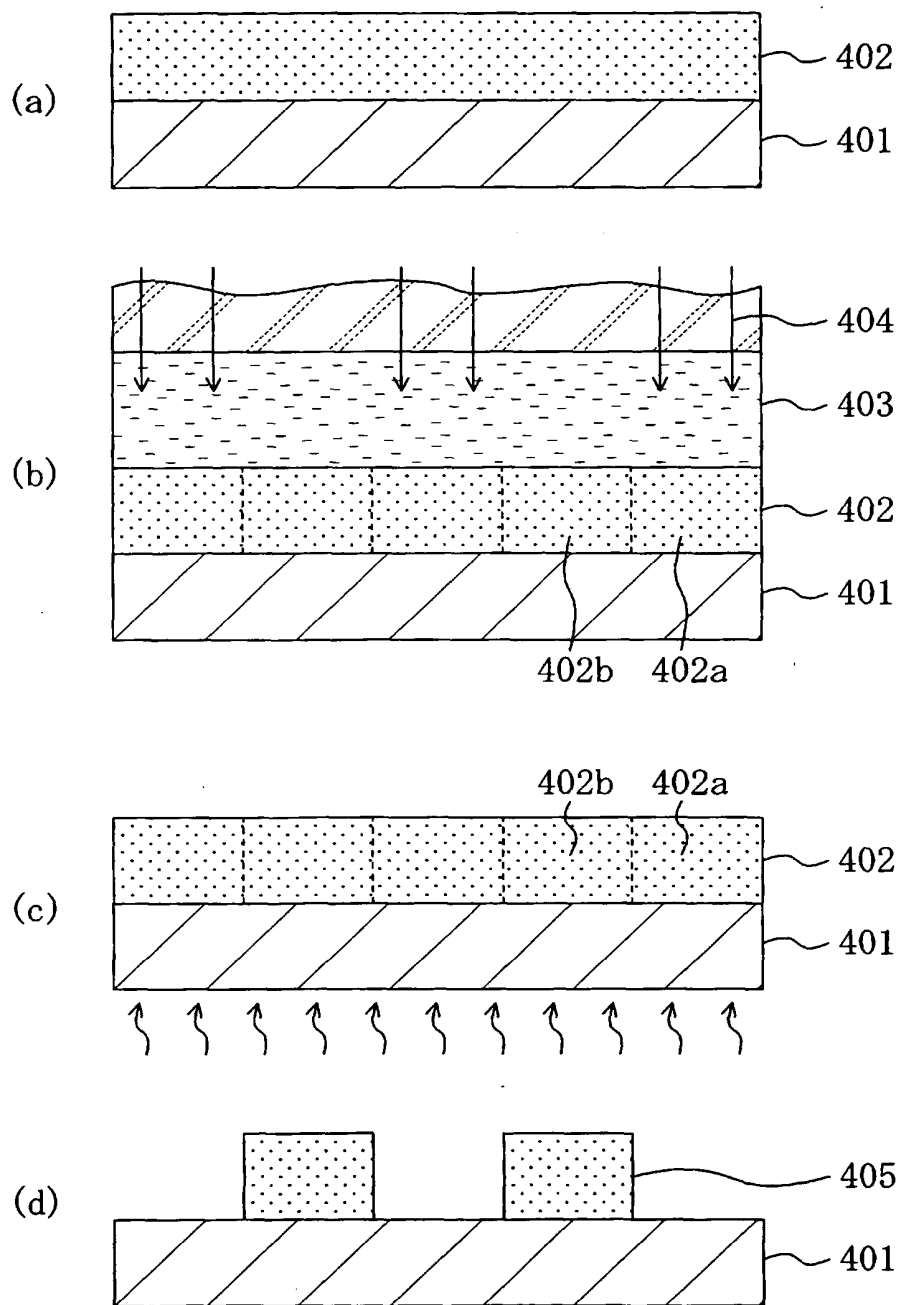




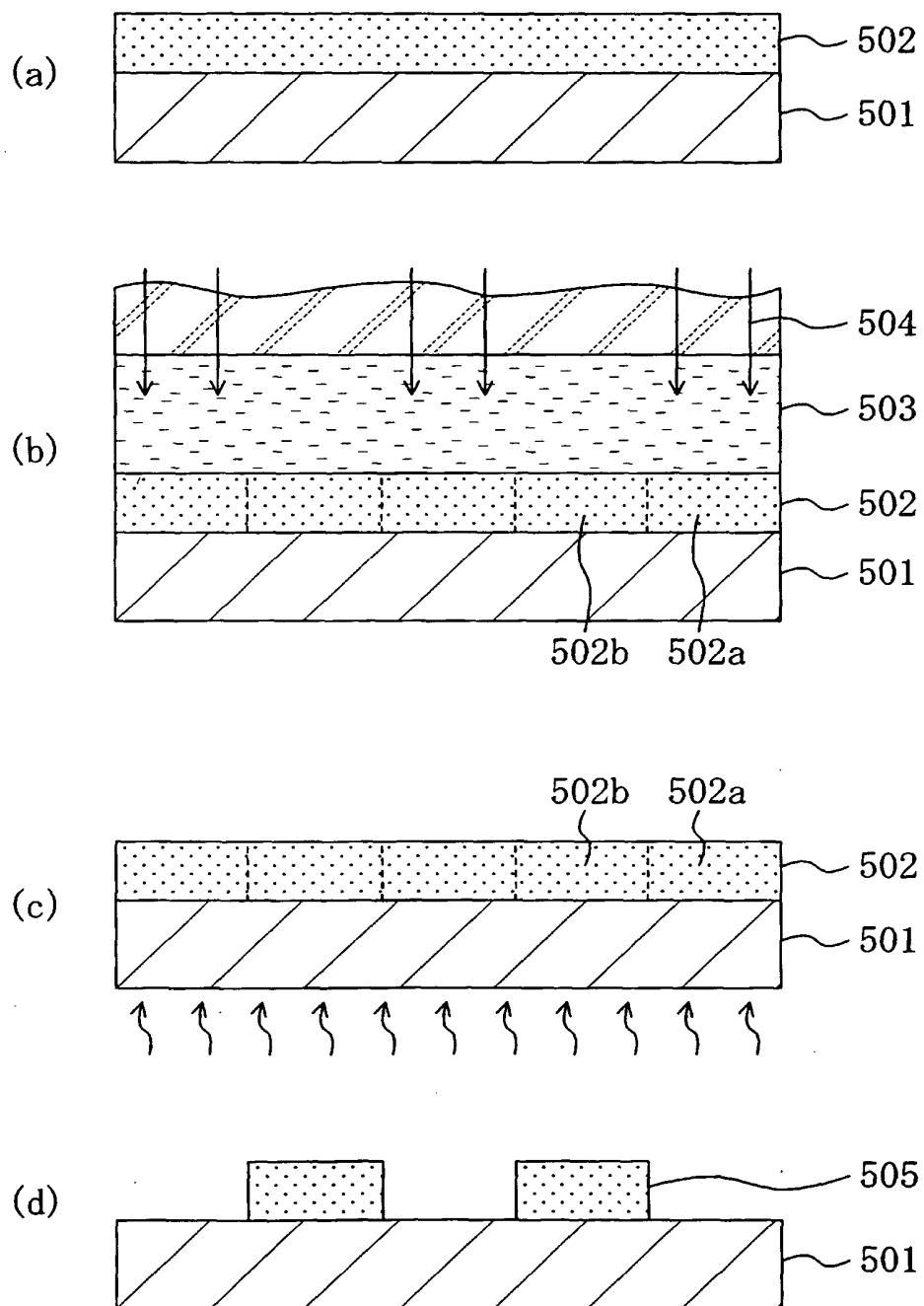
【図 4】



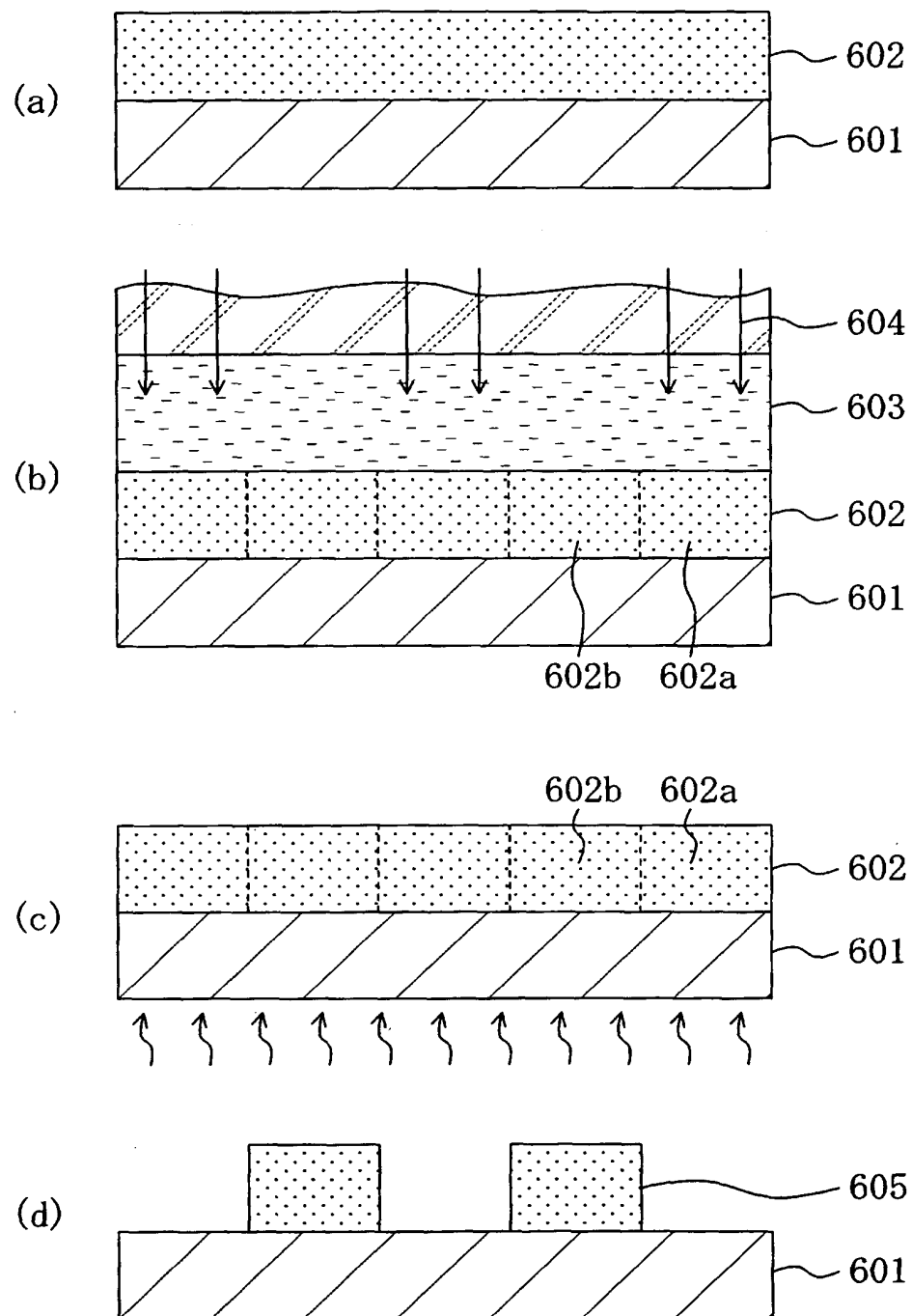
【図 5】



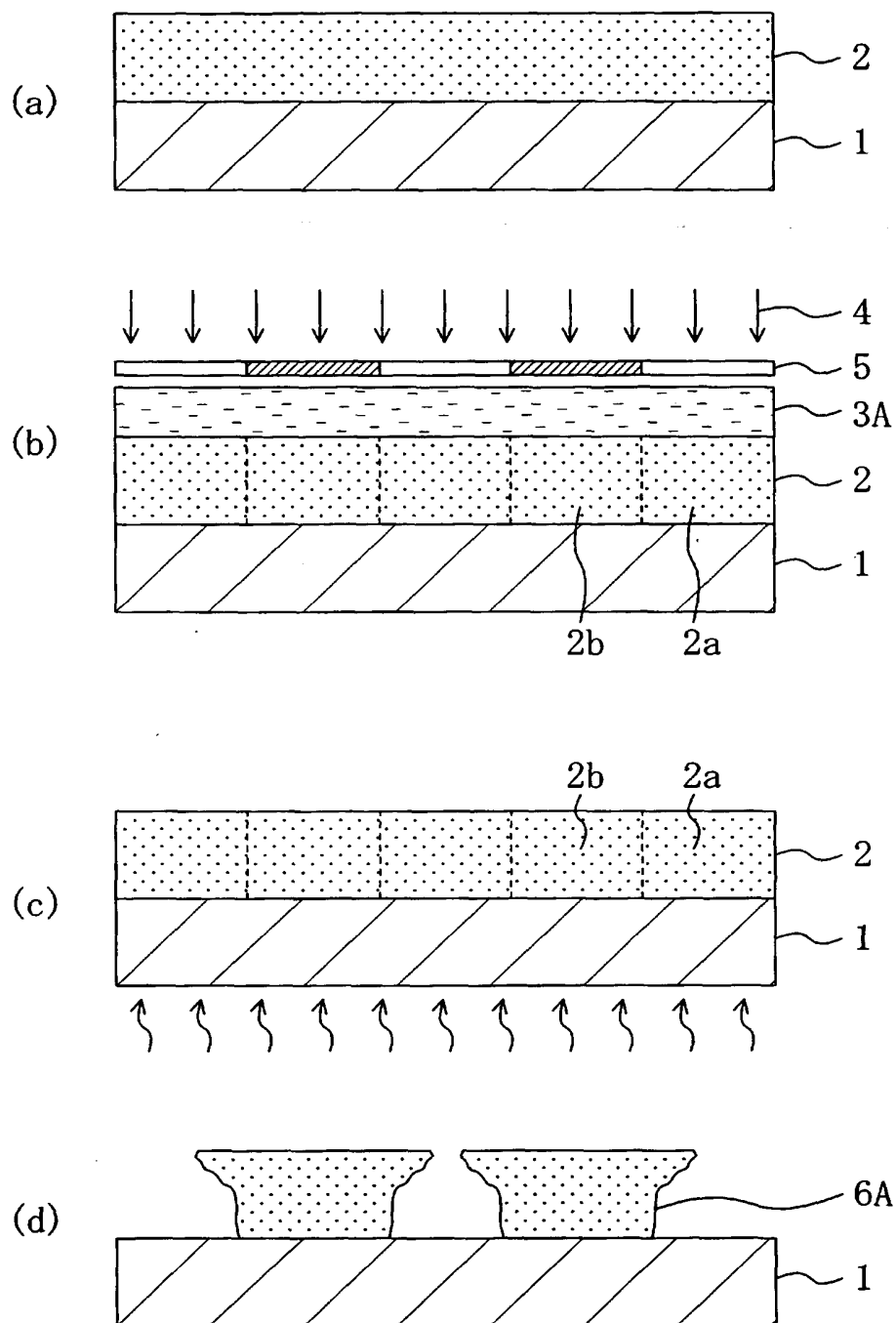
【図 6】



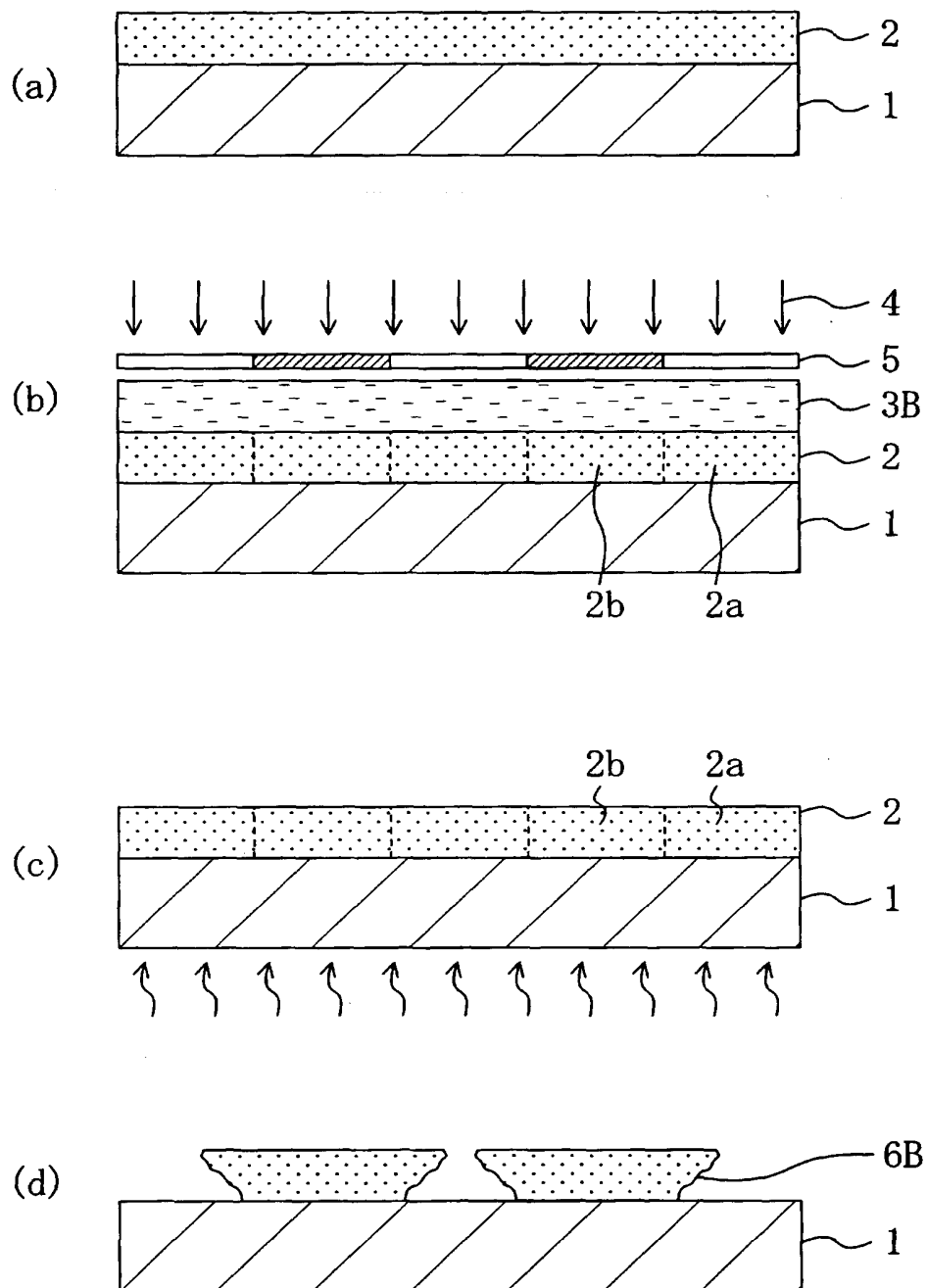
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 浸漬リソグラフィにより得られるレジストパターンの形状を良好にする。

【解決手段】 ベースポリマーと、光が照射されると酸を発生する酸発生剤と、ラクトンとを含有する化学増幅型レジスト材料よりなるレジスト膜 102 を形成した後、循環しながら溶液貯留部に一時的に貯留されている水 103 をレジスト膜 102 の上に供給した状態で、露光光 104 をレジスト膜 102 に選択的に照射してパターン露光を行なう。パターン露光が行なわれたレジスト膜 102 に対して、ポストバークを行なった後、アルカリ性現像液により現像を行なうと、レジスト膜 102 の未露光部 102b よりなり良好な形状を持つレジストパターン 105 が得られる。

【選択図】 図 2

特願 2 0 0 3 - 1 6 8 2 3 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 8 2 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社